

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-255985

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

D

B

33/14

33/14

A

// C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-47122

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月27日

(31) 優先権主張番号 8 0 7 4 8 9

(32) 優先日 1997年 2月27日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000798

ゼロックス コーポレイション

XEROX CORPORATION

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644

ロチェスター ゼロックス スクエア

(番地なし)

(72) 発明者 ショアン シエ

カナダ国 エル5エル 5ケー8 オンタ

リオ州 ミシソーガ コロニアル ドライ

ブ 3220

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外1名)

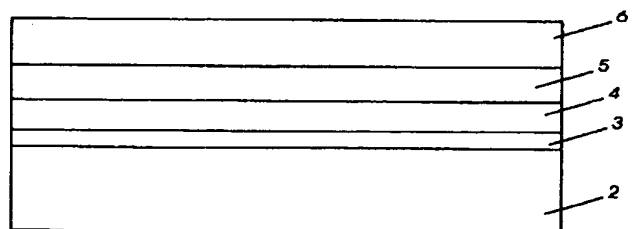
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機ELデバイス

(57) 【要約】

【課題】 熱及び動作の安定性を高め、EL性能を大幅に改良した有機エレクトロルミネセンス (EL) デバイスを提供する。

【解決手段】 陽極3、有機正孔注入及び正孔輸送層4、有機電子注入及び電子輸送層5、及び陰極6を順に含み、前記有機正孔注入及び輸送層4が第3芳香族アミン及び多環式芳香族炭化水素化合物の混合物を含有する、有機エレクトロルミネセント (EL) デバイス。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極、有機正孔注入及び正孔輸送層、有機電子注入及び電子輸送層、及び陰極を順に含み、前記有機正孔注入及び輸送層が第3芳香族アミン及び多環式芳香族炭化水素化合物の混合物を含有する、有機エレクトロルミネセント（EL）デバイス。

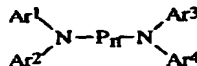
【請求項2】 前記有機電子注入及び輸送層又はゾーンが電子輸送成分を含有するルミネセント層からなり、前記ルミネセント層は蛍光染料によってドーピングされている、請求項1に記載の有機ELデバイス。

【請求項3】 前記多環式芳香族炭化水素化合物が、

(1) ルブレン、(2) 1, 4, 5, 12-テトラフェニルナフタレン、(3) 1, 4, 5, 6, 9, 10-ヘキサフェニルアントラセン、(4) 1, 4, 5, 10-テトラフェニルアントラセン、(5) 9, 10-ジフェニルアントラセン、(6) 1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレン、(7) 2, 3, 6, 7-テトラフェニルナフタレン、(8) 4, 4'-ジフェニルペリレン、(9) 4, 4'-ジフェニルベンゾ[k]ペリレン、(10) 3, 4, 9, 10-テトラフェニルペリレン、(11) 2, 7-ジフェニルジベンゾ[e, 1]ピレン、(12) ジベンゾ[e, 1]ピレン、(13) ベンゾ[c]ナフト[2, 1-p]クリセン、(14) 1, 3, 6, 11-テトラフェニルトリフェニレン、(15) ジベンゾ[a, h]アントラセン、(16) 5, 10-ジフェニルジベンゾ[a, h]アントラセン、(17) ベンゾ[a]ピレン、(18) ナフト[b]ピレン、(19) 6, 6, 13, 13'-テトラフェニル-6, 13-ジヒドロペンタセン、(20) 1, 2, 3, 4, 5-ペンタフェニル-1, 3-シクロペンタジエン、(21) ヘキサフェニルベンゼン、(22) 9, 9'-スビロビフルオレン、(23) p-キンクフェニル、(24) コロネン、(25) ペンタセン、及び(26) 5, 14-ジフェニルペンタセンからなる群から選択される、請求項1に記載の有機ELデバイス。

【請求項4】 選択された前記第3芳香族アミンが下の構造式によって表される請求項1に記載の有機ELデバイス。

【化1】



式中、Ar¹ ~ Ar⁴ はそれぞれ独立してフェニル、ナフチル及び4-ビフェニルからなる群から選択されるアリールであり、Pはフェニレンであり、nは1~4の整数である。

【請求項5】 前記第3芳香族アミンが、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)

-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N', N'-テトラ-p-トリル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジ-1-ナフチル-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジ-2-ナフチル-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジ-1-ナフチル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジ-1-ナフチル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジ-4-ビフェニル-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、及びN, N'-ジ-4-ビフェニル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンからなる群から選択される、請求項1に記載の有機ELデバイス。

【請求項6】 前記第3芳香族アミンが、N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-m-トリルアミノ)-4-ビフェニル]アニリン、N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-m-トリルアミノ)-4-ビフェニル]-m-トリルイジン、N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-m-トリルアミノ)-4-ビフェニル]-p-トリルイジン、N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-p-トリルアミノ)-4-ビフェニル]アニリン、N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-p-トリルアミノ)-4-ビフェニル]-m-トリルイジン、N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-p-トリルアミノ)-4-ビフェニル]-p-トリルイジン、N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-p-クロロフェニルアミノ)-4-ビフェニル]-m-トリルイジン、N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-m-クロロフェニルアミノ)-4-ビフェニル]-p-トリルイジン、N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-m-トリルアミノ)-4-ビフェニル]-p-クロロアニリン、N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-p-トリルアミノ)-4-ビフェニル]-m-クロロアニリン、及びN, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-m-トリルアミノ)-4-ビフェニル]-1-アミノナフタレンからなる群から選択される、請求項1に記載の有機ELデバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は有機エレクトロルミネセント（EL）デバイスに関し、より詳細には、動作の安定性を高め、性能特性を改良したエネルギー効率の高い有機ELデバイスに関する。有機ELデバイスは、

低駆動電圧における高いルミネセンス、優れたデバイスの安定性及び寿命の延長を提供することができる。本発明のELデバイスは上記の特性を可能にし、TVスクリーン、コンピュータスクリーンなどを含むフラットパネル放射ディスプレイ技術における使用に、そしてデジタルコピー機及びプリンタ用のイメージ（結像）バー構成要素として、これらのELデバイスを選択することができる。

【0002】

【従来の技術】有機ELの研究における最近の進歩により、有機ELデバイスを広範囲の用途に使用できる可能性が高くなっているが、現行の性能特性は改良が必要があり、おそらく本文中に引用される特許出願を除いては、その特性は期待されるものに達しない。また、多数の現行の有機ELデバイスは動作寿命が比較的短い。これらの問題は、デバイス材料の成分の劣化、特に正孔注入及び輸送層の劣化により薄膜として形態的に不安定であることに関連する。このデバイスの劣化により、輝度強度は送られる定電流下で着実に減少し、動作電圧はますます増加する。芳香族第3アミンなどのある種の正孔輸送物質は、正孔の注入及び輸送を容易にすることで既知であり、ELデバイスの性能を改良しうが、これらの物質のいくつかは薄膜として熱的及び形態的に不安定であるため、デバイスの機能寿命を短くしている。

【0003】本発明の実施の形態では、ある種の多環式芳香族炭化水素化合物を第3芳香族アミン正孔輸送層に組み込むことを含む優れたデバイス構造を提供する。このデバイス構造設計は、例えば、電荷キャリア注入及び輸送効率の劣化を伴わずに、デバイス動作の安定性を改良している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱及び動作の安定性を高めた有機ELデバイスを提供すること、即ちある種の多環式芳香族炭化水素化合物を第3芳香族アミン正孔輸送層に混合することによってEL性能を大幅に改良することにある。

【0005】本発明の別の目的は、正孔注入及び輸送特性を改良した有機ELデバイス、即ち、好ましくは約5重量%のルブレンなどの多環式化合物で正孔輸送層をドーブした有機ELデバイスを提供することである。

【0006】本発明の別の目的は、約20V未満の低動作電圧において高いエレクトロルミネセンス効率を示す、改良された有機ELデバイスを提供することである。

【0007】更に、本発明の目的は、例えばガラスなどの支持基板、陽極、芳香族第3アミンと1種以上の多環式芳香族炭化水素化合物を含有する、真空蒸着された有機正孔注入及び輸送ゾーン、好ましくは、キナクリドン又はその誘導体などの蛍光染料でドーブされた、例えばトリス（8-ヒドロキシキノリネート）アルミニウムの

電子輸送材料を含有する、真空蒸着された電子注入及び輸送ゾーン、電子注入及び輸送ゾーンに接触したマグネシウム、マグネシウム合金又はリチウム合金などの低仕事関数金属である陰極、からなる有機ELデバイスを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の実施の形態は、動作安定性の改良、優れた耐久性、低い動作電圧、及びエネルギー変換効率の改良などの多数の利点を有し、真空蒸着技術を用いて容易に製造することができる層状の有機ELデバイスを提供することに関する。実施の形態において、本発明は、陽極、有機正孔注入及び輸送ゾーン、電子注入及び輸送ゾーン、及び陰極を順に積層した有機ELデバイスに関し、ここで正孔注入及び輸送ゾーンは、有効量、例えば約0.1～約50重量%、好ましくは約1～約10重量%の、ある種の多環式芳香族炭化水素化合物でドーブされ、真空蒸着された第3芳香族アミン層からなり、電子注入及び輸送ゾーンは、好ましくは、キナクリドン又はその誘導体などの蛍光染料でドーブされた、例えばトリス（8-ヒドロキシキノリネート）アルミニウムの真空蒸着された電子輸送層からなる。正孔注入及び輸送ゾーンのための第3芳香族アミンは、例えばガラス転移温度が約50℃よりも高く、好ましくは約80℃よりも高い化合物から選択することができる。薄膜の正孔輸送第3芳香族アミン層の熱的及び形態的安定性は、正孔輸送材料の正孔注入及び輸送特性に悪影響を及ぼさずに、少量の有効量の多環式芳香族炭化水素化合物を混合することによって著しく改良することができる。更に、実施の形態では、本発明の有機ELデバイスの光放出は、光エミッタとして機能する蛍光染料でドーブした結果、電子輸送層において発生する。

【0009】

【発明の実施の形態】図1にはELデバイスが示されている。このデバイスは、例えばガラスの支持基板2、陽極3、1種以上の多環式芳香族炭化水素化合物を混合した第3芳香族アミン層からなる真空蒸着された有機正孔注入及び輸送層又はゾーン4、電子-正孔の再結合の後に光を放出することができる、好ましくは蛍光材料でドーブされ、真空蒸着された電子注入及び輸送層又はゾーン5、及びこれに接触した低仕事関数金属の陰極6を含む有機発光ダイオードを包含する。

【0010】実施の形態において、ゾーン又は層4は、正孔輸送、正孔注入又はこれらの組み合わせとして機能することができる、ゾーン又は層5は、電子輸送、電子注入又はこれらの組み合わせとして機能することができる。より詳細には、このデバイスは2つのゾーン、即ち4の代わりに4a及び4b、そして5の代わりに5a及び5bを含むことができる。ここで、4aは正孔注入層、4bは正孔輸送層、5aは電子輸送層、及び5bは電子注入層である。4a及び4bと5、又は5a及び5

bと4の組み合わせも可能である。

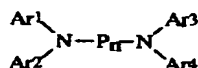
【0011】支持基板の例としては、ポリマー成分、ガラス等、MYLAR（登録商標名）のようなポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスルホン、石英などが含まれる。例えば、本質的に機能をもたず、他の層を支持することができるならば、他の基板を選択することもできる。基板の厚みは、例えばデバイスの構造要求に依存して、例えば約25～1,000 μm をこえるもの、特に約100～約800 μm とすることができる。

【0012】本発明のデバイスにおいて基板と接触する陽極は、好ましくは約4eV以上、例えば4～約7eVの仕事関数を有する金属、合金、導電性化合物又はその混合物を含むことができる。陽極の具体的な例は、酸化インジウム錫、酸化錫、酸化亜鉛、金、プラチナなどの正電化注入電極；導電性炭素、及びポリアニリン、ポリピロールなどの π 共役ポリマーを含む。陽極の厚みは約10nm～1 μm の範囲が可能であり、好適な範囲は陽極材料の光学定数によって決定する。ある好適な厚みの範囲は、約10～約200nmである。

【0013】正孔注入及び正孔輸送層又はゾーン4は、正孔輸送芳香族第3アミン化合物を含有する。選択される芳香族第3アミンは、約50℃以上、好ましくは約80℃よりも高いガラス転移温度を有する。例えば、1以上のトリアリールアミン構造単位を含むトリアリールアミン誘導体は、一種の好適な正孔輸送芳香族第3アミンを構成する。芳香族第3アミンの例は、米国特許第4,539,507号に示されるものであり、これは下の構造式によって表される。

【0014】

【化2】



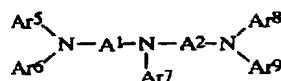
【0015】式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ は、例えば6～約30個の炭素原子を有するアリール基であり、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル、4-ビフェニルなどからなる群からそれぞれ選択される；Pはアリーレン、特にフェニレン基；nは1～4の整数である。具体的な例は、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジ-1-ナフチル-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジ-2-ナフチル-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジ-1-ナフチル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'

-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジ-1-ナフチル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジ-4-ビフェニル-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジ-4-ビフェニル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンなどを含む。

【0016】正孔注入及び正孔輸送層又はゾーンのための正孔輸送アミン化合物の例も、次の構造式によって示されるような多核芳香族アミンの群から選択することができる。

【0017】

【化3】



【0018】式中、 $\text{Ar}^5 \sim \text{Ar}^9$ は本文中に示されるようなアリール基であり、例えばフェニル、トリル、キシリル、ナフチル、ビフェニルなどからそれぞれ選択される； A^1 及び A^2 は、約12～約60個の炭素原子を有するビアリール基、例えばビフェニル、ビトリルなどである。

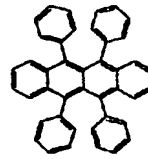
【0019】正孔輸送成分の具体的な例は、N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-m-トリルアミノ)-4-ビフェニル]アニリン；N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-m-トリルアミノ)-4-ビフェニル]-m-トリルイジン；N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-m-トリルアミノ)-4-ビフェニル]-p-トリルイジン；N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-p-トリルアミノ)-4-ビフェニル]アニリン；N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-p-トリルアミノ)-4-ビフェニル]-m-トリルイジン；N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-p-トリルアミノ)-4-ビフェニル]-p-トリルイジン；N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-p-クロロフェニルアミノ)-4-ビフェニル]-m-トリルイジン；N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-m-クロロフェニルアミノ)-4-ビフェニル]-m-トリルイジン；N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-m-クロロフェニルアミノ)-4-ビフェニル]-p-トリルイジン；N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-m-トリルアミノ)-4-ビフェニル]-p-クロロアニリン；N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-p-トリルアミノ)-4-ビフェニル]-m-クロロアニリン；N, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-m-トリルアミノ)-4-ビフェニル]-1-アミノナフタレンなどを含む。

【0020】正孔注入及び輸送層は、芳香族アミン化合

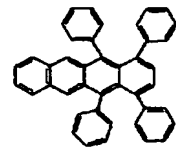
物の他に、正孔輸送層の薄膜形態を安定させる機能を果たすポリカーボサイクリック芳香族化合物を含むことが好ましい。ポリカーボサイクリック芳香族化合物の有効量は様々であり、例えば約0.1～約50重量%、好ましくは約1～約10重量%である。好適な多環式芳香族炭化水素化合物の例は、少なくとも2つの芳香環を含み、約10～約100個の炭素原子を含むものである。ポリカーボサイクリック芳香族炭化水素化合物の例は、以下の構造式のような化合物、即ち(1)ルブレン、(2)1,4,5,12-テトラフェニルナフタレン、(3)1,4,5,6,9,10-ヘキサフェニルアントラセン、(4)1,4,5,10-テトラフェニルアントラセン、(5)9,10-ジフェニルアントラセン、(6)1,2,3,4-テトラフェニルナフタレン、(7)2,3,6,7-テトラフェニルナフタレン、(8)4,4'-ジフェニルペリレン、(9)4,4'-ジフェニルベンゾ[k]ペリレン、(10)3,4,9,10-テトラフェニルペリレン、(11)2,7-ジフェニルジベンゾ[e,1]ピレン、(12)ジベンゾ[e,1]ピレン、(13)ベンゾ[c]ナフト[2,1-p]クリセン、(14)1,3,6,11-テトラフェニルトリフェニレン、(15)ジベンゾ[a,h]アントラセン、(16)5,10-ジフェニルジベンゾ[a,h]アントラセン、(17)ベンゾ[a]ピレン、(18)ナフト[b]ピレン、(19)6,6,13,13-テトラフェニル-6,13-ジヒドロペンタセン、(20)1,2,3,4,5-ペンタフェニル-1,3-シクロペンタジエン、(21)ヘキサフェニルベンゼン、(22)9,9'-スビロピフルオレン、(23)p-キンクフェニル、(24)コロネン、(25)ペンタセン、又は(26)5,14-ジフェニルペンタセンなどを含む。これらの化合物は、例えば1～約8個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲン、アルコキシ、アリーールオキシ、アミノ、ジアルキルアミノ又はジアリーールアミノなどの1つ又はそれより多くの置換基を有することもできる。

【0021】

【化4】



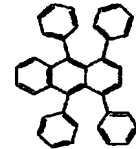
(1)



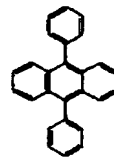
(2)



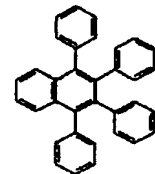
(3)



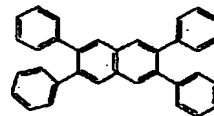
(4)



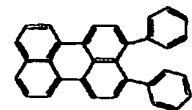
(5)



(6)



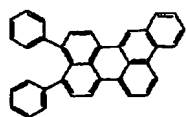
(7)



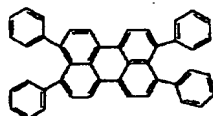
(8)

【0022】

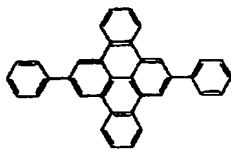
【化5】



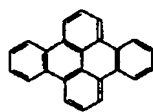
(9)



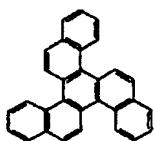
(10)



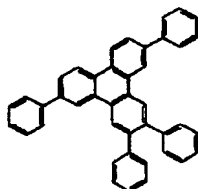
(11)



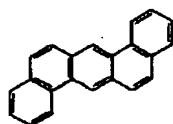
(12)



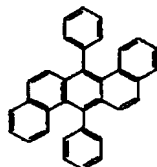
(13)



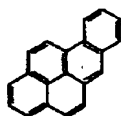
(14)



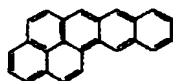
(15)



(16)



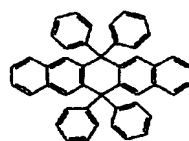
(17)



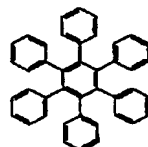
(18)

【0023】

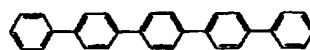
【化6】



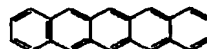
(19)



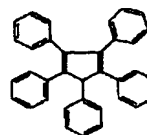
(21)



(23)



(25)



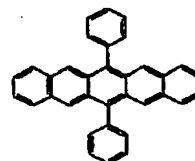
(20)



(22)



(24)



(26)

【0024】本発明のELデバイスの電子注入及び輸送層又はゾーンは、多数の電子注入及び輸送化合物から製造することができる。有用な電子輸送化合物の例は、米国特許第3,172,862号に示されるような、アントラセン、フェナントラセン、ピレン、ペリレンなどの縮合環ルミネセント材料；米国特許第4,356,429号及び第5,516,577号に示されるような1,4-ジフェニルブタジエン及びテトラフェニルブタジエンなどのブタジエン、スチルベン；及び米国特許第4,539,507号によって開示されるような光学輝度材料を含む。

【0025】特に好適な電子輸送材料は、開示内容が本文中にすべて援用されて本発明の一部とする米国特許第4,539,507号、第5,151,629号及び第5,150,006号に開示される8-ヒドロキシキノリンの金属キレートである。金属キレート化合物の例は、トリス(8-ヒドロキシキノリネート)アルミニウム(A1Q3)、トリス(8-ヒドロキシキノリネート)ガリウム、ビス(8-ヒドロキシキノリネート)マグネシウム、ビス(8-ヒドロキシキノリネート)亜鉛、トリス(5-メチル-8-ヒドロキシキノリネート)アルミニウム、トリス(7-プロピル-8-キノリネート)アルミニウム、ビス[ベンゾ{f}h]-8-キノリネート]亜鉛、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリネート)ベリリウム、ビス(2-メチルキ

ノリノーラト) アルミニウム(III) - μ -オキソビス
(2-メチル-8-キノリノーラト) アルミニウム(III)、
ビス(2-メチル-8-キノリノーラト)(フェノ
ーラト) アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリ
ノーラト)(パラフェニルフェノーラト) アルミニウ
ム、ビス(2-メチル-8-キノリノーラト)(2-ナフ
タローラト) アルミニウムなどを含む。

【0026】別の種の好適な電子注入及び輸送化合物
は、金属チオキノイド化合物である。有用な金属チオ
キノイド化合物の例は、ビス(8-キノリンチオーラ
ト)亜鉛、ビス(8-キノリンチオーラト)カドミウ
ム、トリス(8-キノリンチオーラト)ガリウム、トリ
ス(8-キノリンチオーラト)インジウム、ビス(5-
メチルキノリンチオーラト)亜鉛、トリス(5-メチル
キノリンチオーラト)ガリウム、トリス(5-メチルキ
ノリンチオーラト)インジウム、ビス(5-メチルキノ
リンチオーラト)カドミウム、ビス(3-メチルキノ
リンチオーラト)カドミウム、ビス(5-メチルキノ
リンチオーラト)亜鉛、ビス[ベンゾ{f}-8-キノリン
チオーラト]亜鉛、ビス[3-メチルベンゾ{f}-8-
キノリンチオーラト]亜鉛、ビス[3,7-ジメチル
ベンゾ{f}-8-キノリンチオーラト]亜鉛などを含
む。

【0027】本発明の有機ELデバイスにおいて、光放
出は電子輸送層において主に制御され、この電子輸送層
は、電子注入及び輸送ゾーンにおいて電子-正孔の再結
合が生じた後に光を放出する機能を果たすドーパされた
蛍光染料を含有することが好ましい。蛍光染料は、電子
注入及び輸送ゾーン中に、0.01~約10重量%、好
ましくは約0.5~約5重量%の有効量で存在する。有
用な蛍光材料は母材である電子輸送材料に適合でき、母
材と安定な均一相を容易に形成することができるものを
含む。蛍光染料の例は、米国特許第4,769,292
号に開示されるようなもの、7-ジエチルアミノ-4-
メチルクマリン、4,6-ジメチル-7-エチルアミノ
クマリン、4-メチルウンベリフェロンなどのクマリン
染料；4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-
(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピランなどの
蛍光4-ジシアノメチレン-4H-ピラン；シアニン
類、メロシアニン類、複合シアニン類及びメロシアニン
類、オキソナール類、ヘキシオキソナール類、スチリル
類、メロスチリル類、ストレプトシアニン類などのポリ
メチン染料；オキソベンズアントラセン染料；[9-
(o-カルボキシフェニル)-6-(ジエチルアミノ)-
3H-キサンテン-3-イリデン]ジエチルアンモニ
ウム、スルホローダミンBなどのローダミン染料を含む
キサンテン染料；及びルブレン、コロネンなどの芳香族
縮合環蛍光染料を含む。

【0028】本発明の有機ELデバイスに特に好適な種
の蛍光材料は、キナクリドン染料である。選択可能なキ

ナクリドン染料の例は、キナクリドン、2-メチルキナ
クリドン、2,9-ジメチルキナクリドン、2-クロロ
キナクリドン、2-フルオロキナクリドン、1,2-ベ
ンゾキナクリドン、N,N'-ジメチルキナクリドン、
N,N'-ジメチル-2-メチルキナクリドン、N,
N'-ジメチル-2,9-ジメチルキナクリドン、N,
N'-ジメチル-2-クロロキナクリドン、N,N'-
ジメチル-2-フルオロキナクリドン、N,N'-ジメ
チル-1,2-ベンゾキナクリドン、N,N'-ジエチ
ルキナクリドン、N,N'-ジプロピルキナクリドン、
N,N'-ジイソプロピルキナクリドン、N,N'-
ジ-n-ブチルキナクリドン、N,N'-ジ-t-ブチ
ルキナクリドン、N,N'-ジメチルキナクリドン、
N,N'-ジフェニルキナクリドンなどを含む。

【0029】本発明の実施の形態では、正孔注入及び輸
送ゾーン4及び電子注入及び輸送ゾーン5を含む有機ル
ミネセント中間物の全体の厚みは、電極を横切って印加
される比較的低い電圧下での有効な光放出に適合した電
流密度を維持できるように約1 μ m未満に制限されるこ
とが好ましい。正孔注入及び輸送ゾーンの好適な厚みは
約50~約2,000Å、好ましくは約400~約1,
000Åの範囲である。同様に、電子注入及び輸送ゾ
ーンの厚みは約50~約2,000Å、好ましくは約40
0~約1,000Åの範囲でありうる。

【0030】陰極6は、高又は低仕事関数金属を含むあ
らゆる好適な金属を含有することができる。低仕事関数
金属(約4eV以下、例えば2~約4)と、第2の金属
との組み合わせから得られる陰極は、デバイス性能及び
安定性を改良するなどの利点を更に提供する。第2の金
属に対する低仕事関数金属の好適な割合は約0.1~約
99.9重量%の範囲である。低仕事関数金属の例とし
ては、アルカリ性金属、第2A族又はアルカリ性土類金
属、希土類金属及びアクチニド系金属を含む第III族金
属が含まれる。リチウム、マグネシウム及びカルシウム
は特に好適である。

【0031】陰極6の厚みは、例えば約10~約5,0
00Åにわたる。米国特許第4,885,211号のM
g:A g陰極は、1つの好適な陰極構造を構成してい
る。別の好適な陰極構造は米国特許第5,429,88
4号に述べられており、この特許において、陰極はアル
ミニウム及びインジウムなどの他の高仕事関数金属との
リチウム合金から形成される。

【0032】本発明の有機ELデバイスの陽極3及び陰
極6は共に、あらゆる簡便な形をとることができる。薄
い導電性の陰極層を、例えば透明又はほぼ透明のガラス
板又はプラスチック膜である光透過性基板の上に被覆す
ることができる。ELデバイスは、ガラス板に被覆され
た酸化錫又は酸化インジウム錫から形成される光透過性
陽極3を含むことができる。また、例えば約200Å以
下、より詳細には約100~約200Åの、非常に薄い

光透過性の、金、パラジウムなどの金属陽極を使用することもできる。更に、ポリアニリン、ポリピロールなど、透明又は半透明で導電性炭素又は共役ポリマーの非常に薄い層を陽極として使用することができる。あらゆる光透過性重合膜を基板として用いることができる。更に、陽極3及び陰極6の好適な形は米国特許第4,885,211号に示されている。

【0033】

【実施例】

実施例 I

以下の方法で有機ELを製造した。

1. 厚み500Åの酸化インジウム錫（ITO）で被覆したガラス（厚み約1mm）を商用洗剤で洗浄し、脱イオン水ですすぎ、オープン内で60℃で1時間乾燥させた。使用の直前に、UVオゾンでガラスを0.5時間処理した。

2. このITO基板を真空蒸着室に配置した。約 5×10^{-6} Torr未満の圧力下で、正孔輸送化合物であるN,N'-ジメチル-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、及びルブレンを電気加熱した2つのタンタルポートから同時に蒸発させ、ITOガラスの上に厚さ60nmの層を蒸着した。インフィコン（Inficon）モデルIC/5コントローラによって、正孔輸送化合物及びルブレンの蒸着速度を0.6nm/秒及び0.03nm/秒にそれぞれ制御した。

3. 電子輸送化合物であるトリス（8-ヒドロキシキノリネート）アルミニウムと、蛍光染料であるN,N'-ジメチル-2,9-ジメチルキナクリドンを、電気加熱した2つのタンタルポートから0.6nm/秒及び0.09nm/秒の蒸着速度で同時にそれぞれ蒸発させることによって、60nmの電子注入及び輸送層を正孔注入及び輸送層2の上に蒸着した。

4. 一方がMg、他方がAgを含み、個々に制御された2つのタンタルポートから同時に蒸発させることによって、100nmのマグネシウムと銀の合金を1nm/秒の全体的な蒸着速度で電子注入及び輸送層3の上に蒸着した。典型的な組成は、Mg対Agの原子比が9:1であった。最後に、反応しやすいMgを周囲の湿気から保護する目的で、200nmの銀の層をMg:Ag陰極の上に被覆した。

【0034】上記のように製造したデバイスを、窒素ガスで連続的にパージした乾燥室内に保管した。直流の測定において電流-電圧特性及び光の出力を測定することによって、デバイスの性能を評価した。キースリー（Keithley）モデル238高電流源測定装置（High Current Source Measure Unit）を用いて電流-電圧特性を決定した。ITO電極は常に電源の正端子に接続していた。同時に、シリコン光ダイオードによってデバイスからの光の出力をモニタした。

【0035】動作において、正のバイアス電圧をITO電極に印加したところ、製造されたデバイスはピーク発光が550nmである黄色がかった緑色光を放出した。このデバイスから記録した発光スペクトルは、N,N'-ジメチル-2,9-ジメチルキナクリドンのエレクトロルミネセントスペクトルと同一であり、これは、本発明のELデバイスの光が電子注入及び輸送層に存在するキナクリドン蛍光染料から放出されたことを示している。

10 【0036】このデバイスの動作安定性を、25mA/cm²の定電流密度下でテストした。初期の光強度は1,000cd/m²であり、これは実質的な用途における所望の光強度を上回っている。光強度は時間の経過に伴ってゆっくりと減少し、1,500時間の連続動作後に光強度の50%減少を記録した。

【0037】比較例1

N,N'-ジ-1-ナフチル-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンの正孔輸送層をルブレなしで付着したことを除いて、制御されたELデバイスを実施例Iと同じ方法で製造した。

30 【0038】正のバイアス電圧をITO電極に印加したところ、このデバイスはピーク発光が550nmである黄色がかった緑色光を放出した。このデバイスから記録した発光スペクトルは、N,N'-ジメチル-2,9-ジメチルキナクリドンのエレクトロルミネセントスペクトルと同一であり、これは、本発明のELデバイスの光が電子輸送層にドーブされたキナクリドン蛍光染料から放出されたことを示している。このデバイスの動作安定性を、25mA/cm²の定電流密度下でテストした。初期の光強度は1,000cd/m²であった。光強度は、200時間連続動作させただけで初期の光強度の50%に減少した。この結果から、安定化していない正孔輸送層を有するELデバイスの動作安定性がより劣っていたことがわかった。

【0039】比較例2

実施例Iで説明した手順を変更して、制御されたELデバイスを構成した。ステップ2において、ルブレの代わりにN,N'-ジメチル-2,9-ジメチルキナクリドンをを用いて正孔輸送層を形成した。キナクリドン染料のドーブ剤を用いずに、トリス（8-ヒドロキシキノリネート）アルミニウムから電子輸送層を形成した。

50 【0040】正のバイアス電圧をITO電極に印加したところ、このデバイスはピーク発光が525nmである緑色光を放出した。このデバイスから記録した発光スペクトルは、トリス（8-ヒドロキシキノリネート）アルミニウムのエレクトロルミネセントスペクトルと同一であり、これは、正孔輸送層に存在するキナクリドン蛍光染料から光が放出されなかったことを示している。このデバイスの動作安定性を、12.5mA/cm²の定電流密度下でテストした。初期の光強度は185cd/m

2 であった。光強度は、600時間の連続動作後に初期の光強度の50%に減少した。この実施例は、キナクリドン蛍光染料が正孔輸送層中の発光ドーパントとして好適ではないことを示している。

【0041】比較例3

N, N'-ジメチル-2, 9-ジメチルキナクリドンを用いることなくトリス(8-ヒドロキシキノリネート)アルミニウム層を蒸着したことを除いて、有機ELデバイスを実施例Iに従って構成した。

【0042】正のバイアス電圧をITO電極に印加したところ、このデバイスはピーク発光が550nmである黄色がかった緑色光を放出した。このデバイスから記録した発光スペクトルはルブレンのエレクトロルミネセントスペクトルと同一であり、これは、本発明のELデバイスの光が正孔輸送層にドーパされたルブレン蛍光染料から放出されたことを示している。このデバイスの動作安定性を、25mA/cm²の定電流密度下でテストした。初期の光強度は1,000cd/m²であり、これは実質的な用途における所望の光強度を上回っている。光強度は時間の経過に伴ってゆっくりと減少し、130時間連続動作させただけで光強度の50%減少を記録した。

【0043】実施例II

N, N'-ジメチル-2, 9-ジメチルキナクリドンの代わりにN, N'-ジメチルキナクリドンを蛍光染料として用いたことを除いて、有機ELデバイスを実施例Iに従って製造した。

【0044】正のバイアス電圧をITO電極に印加したところ、このデバイスはピーク発光が540nmである緑色光を放出した。このデバイスから記録した発光スペクトルはN, N'-ジメチルキナクリドンのエレクトロルミネセントスペクトルと同一であり、これは、本発明のELデバイスの光が電子輸送層に存在するキナクリドン蛍光染料から放出されたことを示している。このデバイスの動作安定性を、25mA/cm²の定電流密度下でテストした。初期の光強度は800cd/m²であった。光強度は時間の経過に伴ってゆっくりと減少し、1,200時間の連続動作後に光強度の50%減少を記録した。

【0045】実施例III

ルブレンの代わりに1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレンを用いたことを除いて、有機ELデバイスを実施例Iの手順に従って構成した。

【0046】正のバイアス電圧をITO電極に印加したところ、このデバイスはピーク発光が540nmである緑色光を放出した。このデバイスから記録した発光スペクトルはN, N'-ジメチルキナクリドンのエレクトロルミネセントスペクトルと同一であり、これは、電子輸送層にドーパされたキナクリドン蛍光染料から光が放出されたことを示している。このデバイスの動作安定性

を、25mA/cm²の定電流密度下でテストした。初期の光強度は850cd/m²であり、これは実質的な用途における所望の光強度を十分に上回っている。光強度は時間の経過に伴ってゆっくりと減少し、950時間の連続動作後に光強度の50%減少を記録した。

【0047】実施例IV

ルブレン及びトリス(8-ヒドロキシキノリネート)アルミニウムの代わりに1, 2, 3, 4-テトラフェニルナフタレン及びビス(8-キノリンチオエーラト)亜鉛をそれぞれ用いたことを除いて、有機ELデバイスを実施例Iの手順に従って構成した。

【0048】正のバイアス電圧をITO電極に印加したところ、このデバイスはピーク発光が550nmである黄色がかった緑色光を放出した。このデバイスから記録した発光スペクトルは、N, N'-ジメチル-2, 9-ジメチルキナクリドンのエレクトロルミネセントスペクトルと同一であり、これは、電子輸送層にドーパされたキナクリドン蛍光染料から光が放出されたことを示している。このデバイスの動作安定性を、25mA/cm²の定電流密度下でテストした。初期の光強度は950cd/m²であり、これは実質的な用途における所望の光強度を十分に上回っている。光強度は時間の経過に伴ってゆっくりと減少し、850時間の連続動作後に光強度の50%減少を記録した。

【0049】実施例V

N, N'-ジ-1-ナフチル-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンの代わりにN, N'-ビス-[4'-(N-フェニル-N-メトリルアミノ)-4-ビフェニル]アニリンを正孔輸送成分として用いたことを除いて、有機ELデバイスを実施例Iの手順に従って構成した。

【0050】正のバイアス電圧をITO電極に印加したところ、このデバイスはピーク発光が540nmである緑色光を放出した。このデバイスから記録した発光スペクトルはN, N'-ジメチルキナクリドンのエレクトロルミネセントスペクトルと同一であり、これは、電子輸送層にドーパされたキナクリドン蛍光染料から光が放出されたことを示している。このデバイスの動作安定性を、25mA/cm²の定電流密度下でテストした。初期の光強度は1,150cd/m²であり、これは実質的な用途における所望の光強度を上回っている。光強度は時間の経過に伴ってゆっくりと減少し、950時間の連続動作後に光強度の50%減少を記録した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のELデバイスの一実施の形態を示す断面図である。

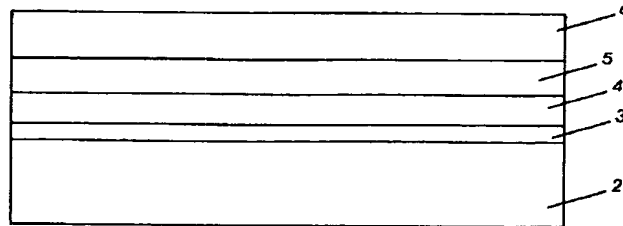
【符号の説明】

- 2 支持基板
- 3 陽極
- 4 正孔注入及び正孔輸送層

5 電子注入及び電子輸送層

6 陰極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ナンシー シン フー
 カナダ国 エル6エイチ 6ビー4 オン
 タリオ州オークヴィル ファーナーリー ク
 レセント 159

(72)発明者 ゾラン ディー. ポボヴィック
 カナダ国 エル5エル 2ゼット8 オン
 タリオ州ミシソーガ ソーミル ヴァレイ
 ドライブ 3349

(72)発明者 アーミー ホー
 カナダ国 エル5エル 5ビー1 オンタ
 リオ州 ミシソーガ マルカスター ロー
 ド 3407

(72)発明者 ベン エス. オン
 カナダ国 エル5エル 4ブイ9 オンタ
 リオ州 ミシソーガ ハーベイ クレセン
 ト 2947